

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

François COTTARD et al.

Application No.: New U.S. Patent Application

Filed: January 2, 2001

For: COMPOSITIONS FOR OXIDATION DYEING )  
KERATIN FIBERS COMPRISING AT LEAST )  
ONE THICKENING POLYMER COMPRISING )  
AT LEAST ONE FATTY CHAIN AND AT )  
LEAST ONE FATTY ALCOHOL CHOSEN )  
FROM MONOGLYCEROLATED FATTY )  
ALCOHOLS AND POLYGLYCEROLATED )  
FATTY ALCOHOLS )

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned



CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 99 16757 filed December 30, 1999, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 99 16757

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By: 

Mark D. Sweet  
Reg. No. 41,469

Date: January 2, 2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Jc841 U.S. PRO  
09/750716  
n1/n2/n1

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 NOV. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30  
<http://www.inpi.fr>

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI




REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>30 DEC 1999</b> UEU <b>75 INPI PARIS</b>  N° D'ENREGISTREMENT <b>9916757</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>30 DEC 1999</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  L'OREAL - D.P.I. L.MISZPUTEN 6, rue Bertrand Sinholle 92585 CLICHY CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> OA99388 / FA			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse et un alcool gras mono-ou poly-glycerole.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>30 DEC 1999</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>9916757</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			OA99388 / FA		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			MISZPUTEN		
Prénom			Laurent		
Cabinet ou Société			L'OREAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	6, rue Bertrand Sincholle			
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.88.03			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non			
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Laurent MISZPUTEN				<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	


DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA99388/FA	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		9916757	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse et un alcool gras mono ou poly glycérolé			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'OREAL			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		COTTARD	
<b>Prénoms</b>		François	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	147, rue Louis Rouquier	
	<b>Code postal et ville</b>	92300	LEVALLOIS PERRET
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		RONDEAU	
<b>Prénoms</b>		Christine	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	10 Bis rue de Verdun	
	<b>Code postal et ville</b>	78500	SARTROUVILLE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) MISZPUTEN Laurent 18/05/2000			

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			.R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
41					
48, 49, 54			X	8 MARS 00	AMH 14 MARS 2000

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).



**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION  
DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMERE  
EPAISSISSANT COMPORTANT AU MOINS UNE CHAINE GRASSE ET  
UN ALCOOL GRAS MONO- OU POLY- GLYCEROLE**

5

La présente invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère épaississant comportant au moins  
10 une chaîne grasse et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé.

15

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier  
des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

20

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales  
25 utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

30

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose

de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants d'oxydation, et les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques en ajoutant à la composition tinctoriale prête à l'emploi au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse, et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé.

La Demanderesse a également découvert que les compositions contenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne une chaîne grasse et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé présentaient une très bonne stabilité au stockage.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et caractérisée par le fait qu'elle  
5 comprend en outre au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu  
10 approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse, au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé, et au moins un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres  
15 kératiniques.

L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition (A) contenant,  
20 dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation en association avec au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition (B) contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de  
25 l'emploi à la composition (A) ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

L'invention vise aussi une variante de ce procédé, qui consiste à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant dans un milieu approprié pour la  
30 teinture, au moins un colorant d'oxydation et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé, et ceci en la présence ou l'absence d'au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui contient un agent oxydant et une quantité efficace d'au moins un polymère épaississant

comportant au moins une chaîne grasse et qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

- 5 L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou " kits " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un dispositif selon l'invention comporte un premier compartiment contenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère épaississant comportant  
10 au moins une chaîne grasse et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé, et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant.

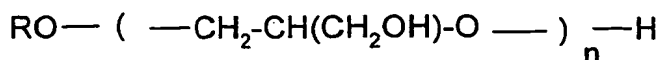
Selon une variante, un autre dispositif comporte un premier compartiment contenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un alcool gras mono- ou poly-glycérolé, et ceci en la présence ou l'absence d'au moins un polymère  
15 épaississant comportant au moins une chaîne grasse et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant et une quantité efficace d'au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse.

Selon une autre variante, un dispositif à trois compartiments comporte un premier compartiment contenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un alcool  
20 gras mono- ou poly-glycérolé, et ceci en la présence ou l'absence d'au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse, un second compartiment contenant au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse et un troisième compartiment contenant un agent oxydant en la présence ou en l'absence de polymère épaississant comportant au moins une  
25 chaîne grasse.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

30

Par alcool gras mono- ou poly- glycérolé, on entend tout composé présentant la structure suivante :



dans laquelle :

R représente un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à

5 40 atomes de carbone et de préférence de 10 à 30 atomes de carbone ;

n représente un nombre compris entre 1 et 30 et de préférence entre 1 et 10.

Comme composés de ce type on peut citer l'alcool laurique à 4 moles de glycérol

(nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool oléique à 4 moles de

10 glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2

moles de glycérol (Nom INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool

cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol ,

l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de

glycérol.

15 L'alcool gras peut représenter un mélange d'alcools gras au même titre que la valeur de n représente une valeur statistique, ce qui signifie que dans un produit commercial peuvent coexister plusieurs espèces d'alcools gras polyglycérolés sous forme d'un mélange.

Les alcools gras mono- ou poly- glycérolés représentent environ de 0,01 à 30%,

20 de préférence environ de 0,05 à 20% et plus préférentiellement environ de 0,1 à 15% du poids total de la composition.

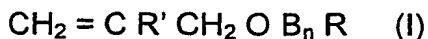
Les polymères épaississants comportant au moins une chaîne grasse selon l'invention, sont de préférence de type non ionique, anionique, ou cationique.

25

Parmi les polymères épaississants comportant au moins une chaîne grasse et de type anionique, on peut citer :

-(I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est

30 constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

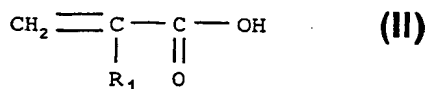
Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

Parmi ces polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

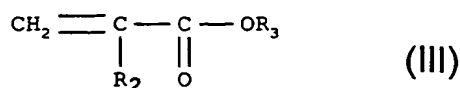
Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéaryl (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

-(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle,  $R_1$  désigne H ou  $CH_3$  ou  $C_2H_5$ , c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :



5

dans laquelle,  $R_2$  désigne H ou  $CH_3$  ou  $C_2H_5$  (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou  $CH_3$  (motifs méthacrylates),  $R_3$  désignant un radical alkyle en  $C_{10}$ - $C_{30}$ , et de préférence en  $C_{12}$ - $C_{22}$ .

- 10 Des esters d'alkyles ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate
- 15 de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères

20 comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
  - (ii) un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle  $R_2$  désigne H ou  $CH_3$ ,  $R_3$  désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,
  - (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique
- 25 copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

- Parmi ce type de polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique
- 30 (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$  (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4%

en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX .

10 -(III) les terpolymères d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/ maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

-(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

- 15 (a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique,
- (b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),
- 20 (c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,
- tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate
- 25 d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

-(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

30 Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>.



A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22 vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

- 5 Les polymères épaississants à chaîne grasse de type non ionique, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :
  - (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :
    - 10 - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en  $C_8$ - $C_{22}$ , comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en  $C_{16}$ ) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société
    - 15 BEROL NOBEL,
      - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.
    - 20 -(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en  $C_{22}$ ) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en  $C_{14}$ ) et RE205-1 (chaîne alkyle en  $C_{20}$ ) vendus par la société RHONE POULENC.
    - 25 -(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :
      - les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
      - 30 - les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.
    - (4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par

exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

5      -(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

10      -(6) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

15      -(7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

20      De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

25      Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

30      Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208 , 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société ROHM & HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

15

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en  $C_{12-14}$  et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en  $C_{18}$  de chez AKZO.

Le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en  $C_{20}$  et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

20 On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

25 Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

30 Les polymères épaississants à chaîne grasse de type cationique utilisés dans la présente invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,
  - les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements
- 5 comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone.

10 Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en C<sub>12</sub>) et QUATRISOFT

15 LM-X 529-8 (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C<sub>12</sub>) et CRODACEL QS (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société CRODA.

Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent

20 par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné(20)).

Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781- 121B ou 9492-103 proposés par la société NATIONAL STARCH.

25 Dans la composition de teinture d'oxydation selon l'invention, on préfère utiliser un polymère épaississant à chaîne grasse de type non ionique.

Les polymères épaississants à chaîne grasse de type anionique, non ionique ou cationique sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ

30 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

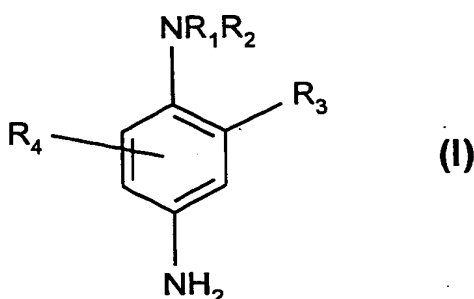
Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

- Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi  
 5 lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para- aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

On peut notamment citer :

- 10 - (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 15  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

- $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;  
 20

- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  
 25  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

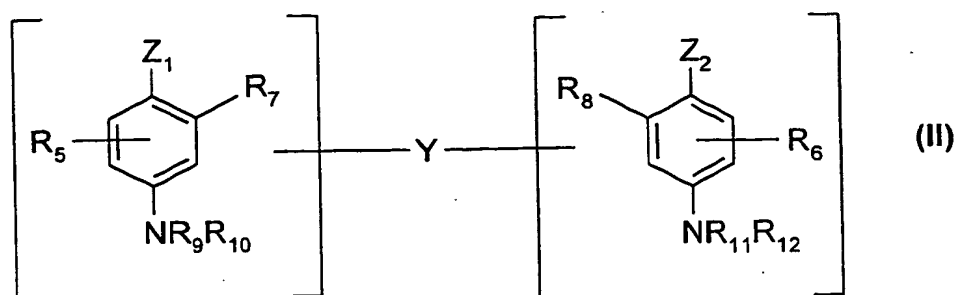
Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

- 5 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la
- 10 N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl-aniline, la 4-amino-3-chloro-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-aniline, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la
- 15 N-(β-hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine,
- 20 la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la
- 25 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 30 -(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
  - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
  - $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
  - $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

20

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

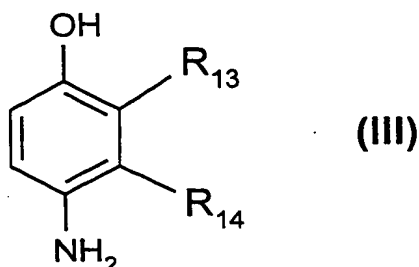
25

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la

N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{13}$  ou  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène.

25

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-



2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 - (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 - (V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 25 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-30 [1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-

(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et  
 5 leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le  
 10 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-hydroxyéthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl  
 15 pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-  
 20 isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition.

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire  
 30 des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou poly-hydroxylés du naphthalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que par exemple les coupleurs indoliques, les

coupleurs indoliniques, les coupleurs pyridiniques et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le  
 5 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-  
 benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le  
 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-  
 méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-  
 propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-  
 10 hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, le chlorure de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-  
 1H-indol-5-yle-méthyl)-1-méthyl-pyridinium, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-  
 H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels  
 d'addition avec un acide.

15 Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10%  
 en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement  
 de 0,005 à 5% en poids environ.

20 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et  
 coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les  
 sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

25 La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants  
 d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en  
 reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les  
 colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou  
 anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence  
 de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

30 Dans la composition prête à l'emploi selon l'invention, la composition (A) et/ou la  
 composition (B) peut en outre plus particulièrement contenir, au moins un  
 polymère substantif cationique ou amphotère.

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

5

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

10

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

15

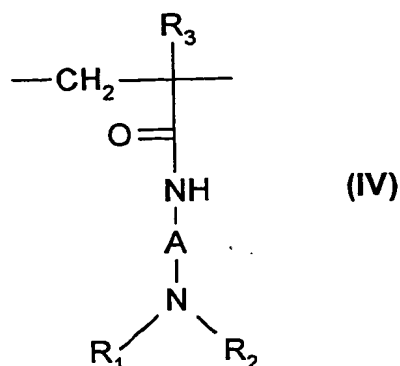
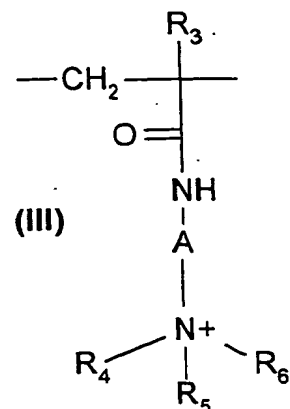
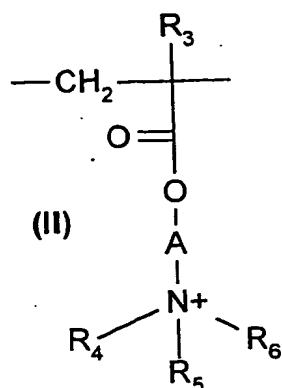
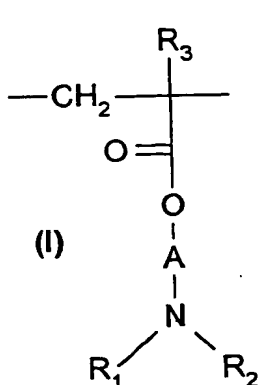
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

20

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

25

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

- 5  $\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;  
 $\text{A}$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;  
 $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;  
 $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;  
 $\text{X}$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides

substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- 5 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et
- 10 vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de
- 15 dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/
- 20 vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle
- 25 quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .

- (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les
- 30 polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des

ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

- 5 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-  
10 diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

- 15 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

- 20 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

- 25 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

30

- (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-

halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

10

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

20

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

25

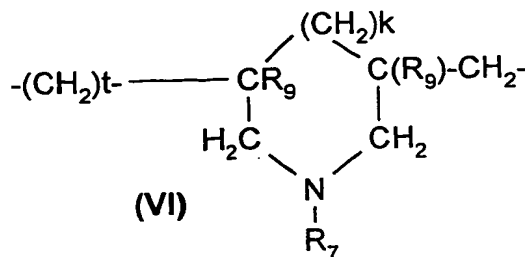
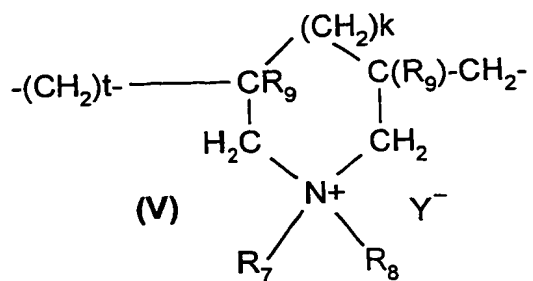
30

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la



dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

- (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

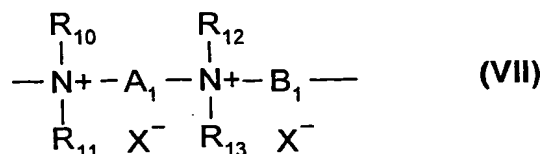


- 10 formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle
- 15 inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate,
- 20 bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible

masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

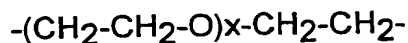
- 5        (10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux  
 10 aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un  
 15 radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH- R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;  
 A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et  
 20 pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et  
 X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;  
 25 A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

10 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



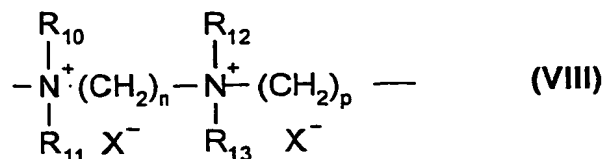
d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$ .

De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

15 Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 20 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:

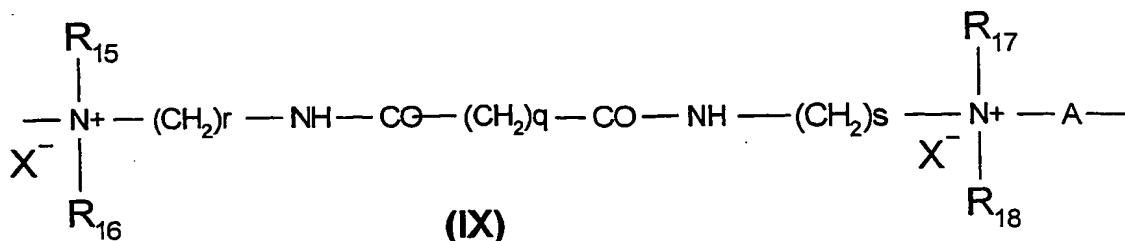


25

dans laquelle  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

30

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de formule (IX) :



5 formule dans laquelle :

R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>OH, où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6,

10 sous réserve que R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub> ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X désigne un atome d'halogène,

15 A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

20

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

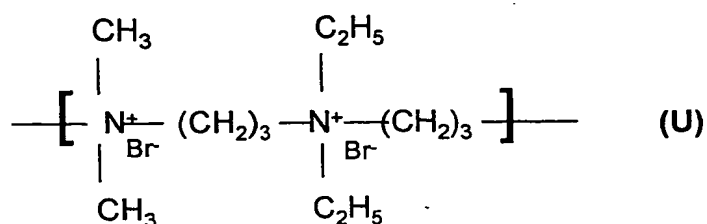
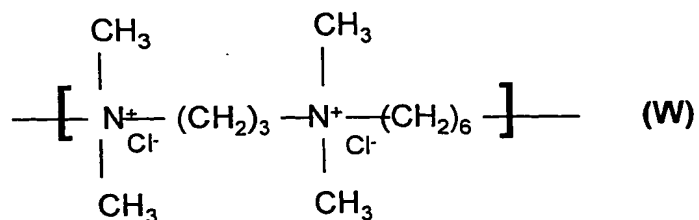
(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels  
25 que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

- 5 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par  
10 copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de  
15 "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société  
20 ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de  
25 polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1),  
30 (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères de formules (W) et (U) suivantes :



- 5 La concentration en polymère cationique dans les compositions selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.
- 10 Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements
- 15 carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique
- 20 relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus

25 plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthylallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

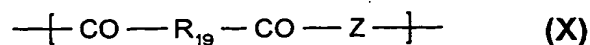
c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylamino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

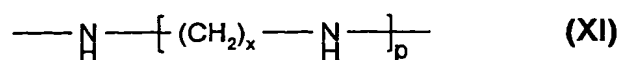
- 5 Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle. On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL
- 10 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



- dans laquelle R<sub>19</sub> représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence
- 15
- 20 représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

- ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la
- 25 dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



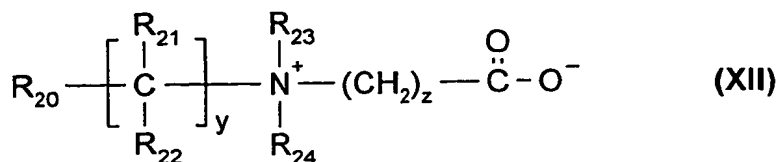


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-  
 dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par  
 addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les  
 5 diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35  
 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par  
 action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs  
 sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6  
 10 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et  
 triméthyl-2,4,4-adipique, téréphthalique, les acides à double liaison éthylénique  
 comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou  
 la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de  
 15 sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

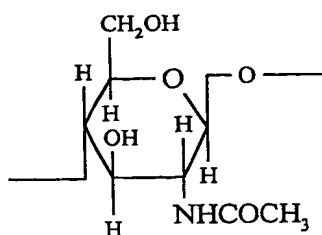


dans laquelle R<sub>20</sub> désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un  
 groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z  
 20 représentent un nombre entier de 1 à 3, R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub> représentent un atome  
 d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R<sub>23</sub> et R<sub>24</sub> représentent un atome  
 d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de  
 carbone dans R<sub>23</sub> et R<sub>24</sub> ne dépasse pas 10.

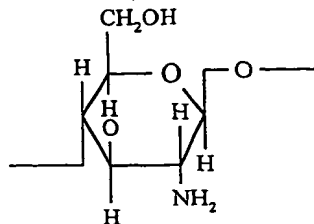
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs  
 25 dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de  
 diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des  
 acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

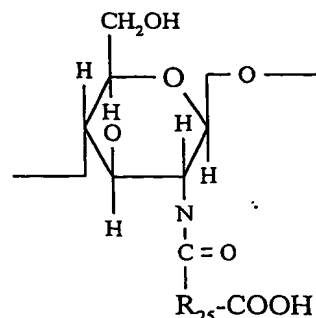
- (5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères  
5 répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



(XIII)

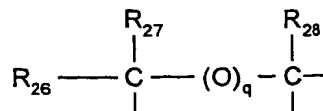


(XIV)



(XV)

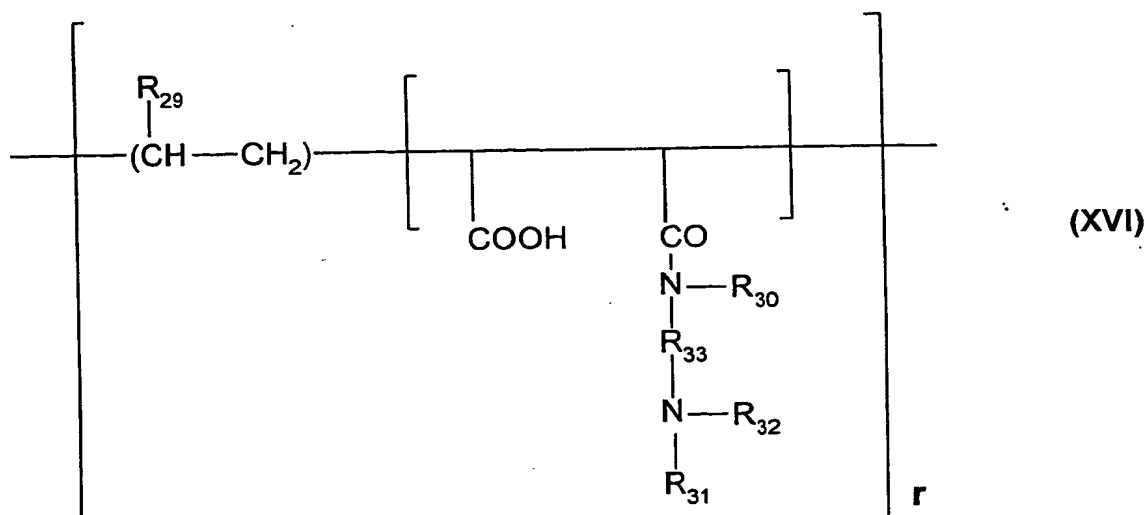
- le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV),  $R_{25}$   
10 représente un radical de formule :



- dans laquelle  
si  $q=0$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste  
15 monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;  
20 ou si  $q=1$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

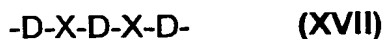
(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux  
5 décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle  $\text{R}_{29}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $\text{R}_{30}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{31}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que  
10 méthyle, éthyle,  $\text{R}_{32}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :  $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$ ,  $\text{R}_{33}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{R}_{31}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus,  
ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes  
15 de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

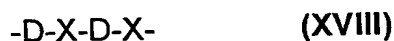


20 où D désigne un radical

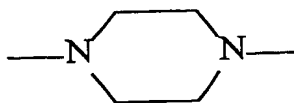


- et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



- et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- (9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

- 5 Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

- 10 La composition prête à l'emploi selon l'invention comprend de préférence dans la composition colorante (A) et/ou dans la composition oxydante (B) un ou plusieurs tensioactifs additionnels.

Le ou les tensioactifs additionnels peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

- 15 Les tensioactifs additionnels convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

- 20 A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants :
- 25 les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On
- 30 peut également utiliser les esters d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces

différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl ( $C_6-C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ )aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

15

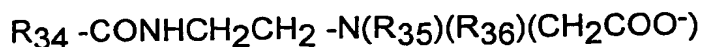
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ( $C_{10}-C_{14}$ ) amines ou les oxydes de

N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention tout comme les alcools gras éthoxylés.

5 (iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

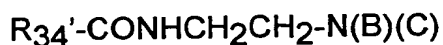
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires  
10 aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-  
15 C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les  
20 dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>34</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>34</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>35</sub> désigne  
25 un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>36</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2,

30 X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO<sub>3</sub>H

R<sub>34</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>37</sub> -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

- 5 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

10 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

15 (iv) Tensioactifs cationiques :

- Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les  
20 bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialalkylbenzylammonium, de trialalkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

- 25 Les quantités d'agents tensioactifs additionnels présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% du poids total de la composition.

- 30 La composition prête à l'emploi selon l'invention peut également contenir dans la composition colorante (A) et/ou la composition oxydante (B) d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés( hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de sclérogucane..), les épaississants



synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

5

Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et  
10 l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther  
15 du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace  
20 d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des  
25 huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, etc....

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de  
30 sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylique, oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras additonels peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition prête à l'emploi selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition oxydante (B), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

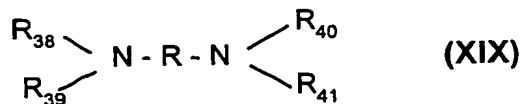
25

Le pH de la composition colorante (A) ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale (A) et de la composition oxydante (B)], est généralement compris entre les valeurs 4 et 12. Il est de préférence compris entre 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

30

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



5

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

10

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

15

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20

Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition A' contenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un alcool gras mono- ou polyglycérolé mais sans polymère épaississant à chaîne grasse, une composition A'' contenant au moins un polymère épaississant à chaîne grasse, et à mélanger au moment de l'emploi les compositions A' et A'' avec la composition B, puis à appliquer et laisser agir le mélange comme dans le cas précédent.

30

Un exemple concret illustrant l'invention est indiqué ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

### EXEMPLE

5 On a préparé les compositions suivantes :

#### Composition oxydante :

	Alcool gras.....	2,3 g
	Alcool gras oxyéthyléné.....	0,6 g
10	Amide grasse.....	0,9 g
	Glycérine.....	0,5 g
	Peroxyde d'hydrogène.....	7,5 g
	parfum.....	qs
15	Eau déminéralisée....	100 g

#### Composition colorante :

(exprimée en grammes)

Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, teneur en alcools>95%] (NAFOL 20-22).....	3
Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, teneur en alcools>95%] polyglycérolisés à 6 moles de glycérol.....	1,35
Alcool cétéarylique polyglycérolé à 2 moles de glycérol.....	4
Alcool cétéarylique polyglycérolé à 6 moles de glycérol.....	2
Acide oléique.....	2,6
Distéarate de glycol.....	2
Propylène glycol.....	5
Monoisopropanolamide d'acides de coprah.....	2
Aculyn 44 vendu par la société ROHM & HAAS.....	1,4 MA*
Acide polyacrylique réticulé.....	0,6
Polymère cationique de formule (W).....	3 MA*
Merquat 100 vendu par la société CALGON.....	0,4 MA*
Réducteurs.....	0,7
Séquestrants.....	0,2
1,3-dihydroxybenzène (résorcinol).....	0,6

1,4-diaminobenzène.....	0,5
1-hydroxy-3-amino-benzène.....	0,1
1-hydroxy-2-amino-benzène.....	0,05
1-hydroxy-4-amino-benzène.....	0,09
6-hydroxy-benzomorpholine.....	0,017
1-β-hydroxyéthoxy-2,4-diamino-benzène, dichlorhydrate.....	0,039
Monobutyléther de propylène glycol.....	2,5
Monoéthanolamine pure.....	1,06
Ammoniaque (à 20,5% en ammoniac).....	11,1
Eau.....qsp.....	100

MA\*= Matière Active

- La composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à
- 5 raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 partie de composition oxydante.

On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

- On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampoing, à nouveau
- 10 rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.

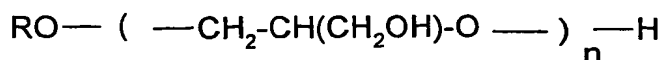
Les cheveux ont alors été teints dans une nuance chatain clair puissante.

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse et au moins un alcool gras mono- ou poly- glycérolé.

10

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'alcool gras mono- ou poly- glycérolé est de structure suivante :



15

dans laquelle :

R représente un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 40 atomes de carbone ;

n représente un nombre compris entre 1 et 30.

20

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que dans la formule, R comporte de 10 à 30 atomes de carbone.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que dans la formule, n représente un nombre compris entre 1 et 10.

25

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le ou les alcools gras mono- ou poly- glycérolés représentent en poids de 0,01 à 30%, de préférence de 0,05 à 20% et plus préférentiellement de 0,1 à 15% du poids total de la composition.

30

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse est anionique, non ionique ou cationique.

5 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse comporte au moins un motif hydrophile et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le motif hydrophile est un monomère anionique insaturé éthylénique et de préférence un acide carboxylique vinylique.

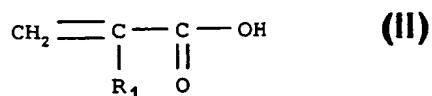
9. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le motif éther d'allyle à chaîne grasse est un monomère de formule (I) suivante :



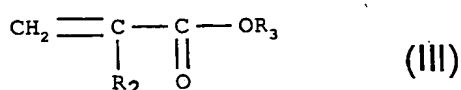
dans laquelle R' est H ou CH<sub>3</sub>, B est éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R est un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement 12 à 18 atomes de carbone.

20 10. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse comporte au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

25 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique est un monomère de formule (II) suivante :



30 dans laquelle, R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé est un monomère de formule (III) suivante :



dans laquelle, R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

- 5 12. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse est un terpolymère d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/ maléate d'alkyle.
- 10 13. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse est un terpolymère acrylique comprenant :
  - (a) un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique
  - (b) un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de
  - 15 (c) un mono-uréthane non-ionique produit de la réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique.
- 20 14. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse est un copolymère d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool gras oxyalkyléné.
- 25 15. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant non-ionique à chaîne grasse est choisi dans le groupe formé par :
  - (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;
  - (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse en C<sub>10</sub>C<sub>30</sub> ;
  - 30 (3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature polyoxyéthylénée et des séquences



hydrophobes qui sont des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques ;

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

5 (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse;

(6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse;

10 (7) les polymères à squelette aminoplaste éther comportant au moins une chaîne grasse.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polyéther polyuréthane comporte au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de  $C_6$  à  $C_{30}$  atomes de carbone, séparées par une  
15 séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées étant des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polyéther polyuréthane peut être multiséquencé en particulier sous forme de blocs.  
20

18. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant cationique à chaîne grasse est un dérivé de cellulose quaternisée ou un polyacrylate à groupements latéraux aminés non cycliques.

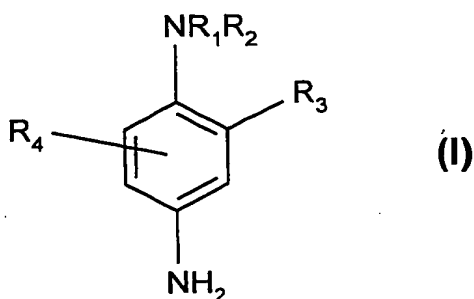
25 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants à chaîne grasse sont présents à raison de 0,01 à 10% et de préférence de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

30 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation et au moins un coupleur.

5 22. Composition selon les revendications 20 ou 21, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisis parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

10 23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante :



dans laquelle :

15  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

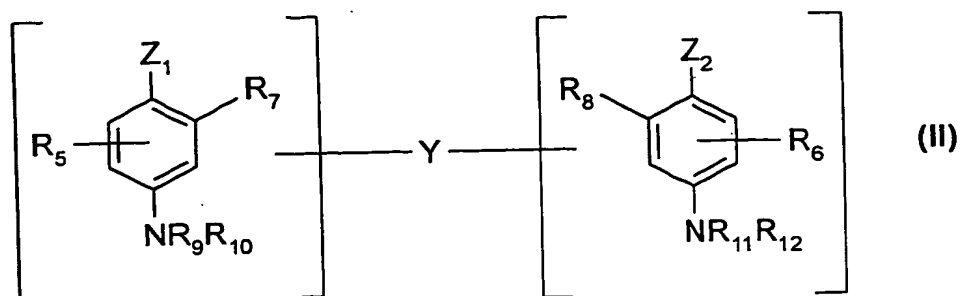
20  $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;

$R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en

25  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

24. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante :



5 dans laquelle :

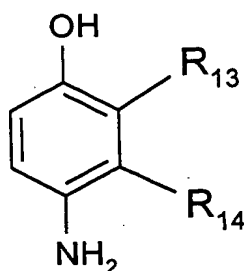
- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
  - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
  - $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
  - $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

20

25. Composition selon les revendications 23 ou 24, caractérisée par le fait que les groupements azotés sont choisis parmi les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

25

26. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante :



dans laquelle :

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{13}$  ou  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène.

27. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques dont les pyrazolopyrimidines, et les dérivés pyrazoliques.

28. Composition selon les revendications 20 à 27, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

29. Composition selon les revendications 20 ou 21, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

30. Composition selon les revendications 20, 21 ou 29, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

31. Composition selon les revendications 22 ou 29, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide bases d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.

10

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un ou plusieurs alcools gras.

20

35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le ou les alcools gras représentent en poids de 0,001 à 20% du poids total de la composition.

25

36. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 35 et d'une composition (B) contenant au moins un agent oxydant.

30

37. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

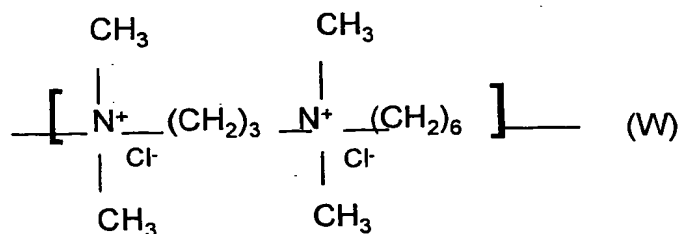
39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

5 40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 12.

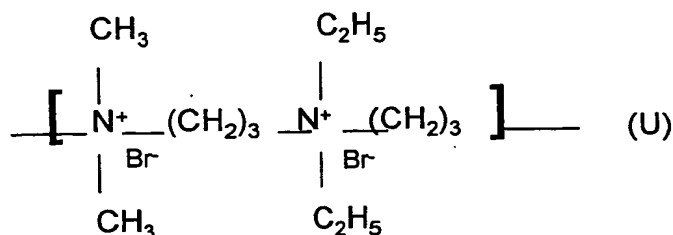
41. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que la composition (A) et/ou la composition (B) contient au moins un polymère cationique ou amphotère.  
10

42. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :

15



43. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :  
20



44. Composition selon la revendication 41, caractérisé par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomère de l'acide acrylique et un sel de diméthylallylammonium.  
25

45. Composition selon l'une quelconque des revendications 41 à 44, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01% à 10%, de préférence de 0,05% à 5%, et plus  
5 préférentiellement de 0,1% à 3% en poids, du poids total de la composition.
46. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que la composition (A) et/ou la composition (B) contient au moins un tensioactif additionnel choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou  
10 amphotères.
47. Composition selon la revendication 46, caractérisée par le fait que les agents tensioactifs additionnels représentent 0,01 à 40% et de préférence 0,1 à 30% du poids total de la composition.  
15
48. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que la composition (A) et/ou la composition (B) contient un agent épaississant choisi parmi les dérivés de cellulose, les dérivés de guar, les gommes d'origine microbienne, les épaississants synthétiques ne possédant pas une chaîne  
20 grasse.
49. Composition selon la revendication 48, caractérisée par le fait que le ou les agents épaississants représentent de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.  
25
50. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 36, et 40 à 49 et à révéler la couleur en milieu  
30 alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition (B) contenant au moins un agent oxydant, ladite composition (B) étant définie à l'une quelconque des revendications 36 à 49 et ajoutée juste au moment de l'emploi à la composition (A) ou appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

51. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins un colorant d'oxydation, au moins un alcool gras mono- ou poly- glycérolé, en la présence ou en l'absence d'un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 19, et à révéler la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante contenant un agent oxydant et une quantité efficace d'au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 19, et qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.
52. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux renferme une composition (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 36, et 40 à 49, et un autre, une composition (B) comprenant un agent oxydant et telle que définie à l'une quelconque des revendications 36 à 49.
53. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux renferme une composition colorante contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins un colorant d'oxydation, au moins un alcool gras mono- ou poly- glycérolé, en la présence ou en l'absence d'un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 19, et un autre une composition oxydante contenant un agent oxydant et une quantité efficace d'au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 19.



synthétiques ne possédant pas une chaîne grasse tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.

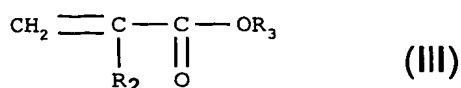
Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

5

Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et  
10 l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther  
15 du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace  
20 d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des  
25 huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, etc....

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de  
30 sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.



dans laquelle, R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

- 5 12. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse est un terpolymère d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/ maléate d'alkyle .
- 10 13. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse est un terpolymère acrylique comprenant :
  - (a) un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique
  - (b) un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de
  - 15 (c) un mono-uréthane non-ionique produit de la réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique.
- 20 14. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant anionique à chaîne grasse est un copolymère d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool gras oxyalkyléné.
- 25 15. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant non-ionique à chaîne grasse est choisi dans le groupe formé par :
  - (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;
  - (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse;
  - 30 (3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature polyoxyéthylénée et des séquences

hydrophobes qui sont des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques ;

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

5 (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse;

(6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse;

10 (7) les polymères à squelette aminoplaste éther comportant au moins une chaîne grasse.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polyéther polyuréthane comporte au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de  $C_6$  à  $C_{30}$  atomes de carbone, séparées par une  
15 séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées étant des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polyéther polyuréthane peut être multiséquencé en particulier sous forme de  
20 triblocs.

18. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère épaississant cationique à chaîne grasse est un dérivé de cellulose quaternisée ou un polyacrylate à groupements latéraux aminés non cycliques.  
25

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants à chaîne grasse sont présents à raison de 0,01 à 10% et de préférence de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.  
30

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.

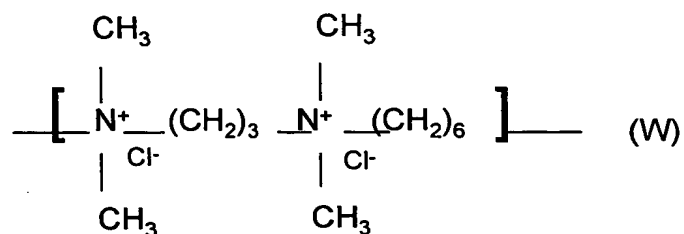
39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

5 40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 12.

41. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que la composition (A) et/ou la composition (B) contient au moins un polymère  
10 cationique ou amphotère.

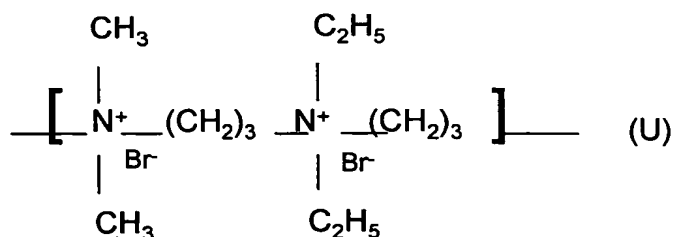
42. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :

15



43. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :

20



44. Composition selon la revendication 41, caractérisé par le fait que le  
25 polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomère de l'acide acrylique et un sel de dialkyldiallylammonium.



**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW U.S. PATENT APPLICATION  
FILING DATE: JANUARY 2, 2001  
INVENTORS: FRANÇOIS COTTARD ET AL.  
DOCKET NO.: 05725.0825-00000**